(A05)

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　平3−41004

⑤Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号	㊸公開　平成3年(1991)2月21日
A 01 N 43/42	101	8930−4H	

審査請求　未請求　請求項の数 1　(全5頁)

㊹発明の名称　殺虫、殺ダニ剤

㉑特　願　平1−175333
㉒出　願　平1(1989)7月6日

㉗発明者　今村　圭一　神奈川県横浜市港北区師岡町760　明治製菓株式会社薬品総合研究所内
㉗発明者　岩田　道顕　神奈川県横浜市港北区師岡町760　明治製菓株式会社薬品総合研究所内
㉗発明者　志村　勝　神奈川県横浜市港北区師岡町760　明治製菓株式会社薬品総合研究所内
㉗発明者　箕輪　宜人　神奈川県横浜市港北区師岡町760　明治製菓株式会社薬品総合研究所内
㉑出願人　明治製菓株式会社　東京都中央区京橋2丁目4番16号
㉔代理人　弁理士　小堀　益　外1名

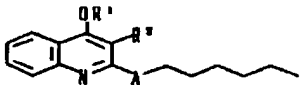
最終頁に続く

明　細　書

1.発明の名称　殺虫、殺ダニ剤

2.特許請求の範囲

1.　式



〔式中、R¹は水素原子又はR²CO−(R²は低級アルキル基を示す)を示し、R³は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、Aは

$-CH_2CH=CH-$、$-\underset{OH}{CH}CH=CH-$、

$-\underset{OH}{CHC}\equiv C-$又は$-CH=CHCH_2-$を示す〕

で表される2,3−ジ置換−4−ヒドロキシキノリン誘導体の1種又は2種以上を有効成分とする殺虫、殺ダニ剤。

3.発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規物質である2,3−ジ置換−4−ヒドロキシキノリン誘導体を有効成分とする極めて優れた殺虫、殺ダニ効果を有する殺虫、殺ダニ剤に関する。

〔従来の技術〕

従来、各種の天然成分及び合成物質の殺虫、殺ダニ活性を有する物質が研究、開発され実用に供せられている。またキノリン系物質としては、3−p−ブロモフェニル−1−o−ヒドロキシスチリルベンゾ[f]キノリンに殺ダニ活性、殺カビ活性のあることが知られている〔Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk, (3), 76-8(1987)〕。

また、8−アルコキシキノリン類の銅錯体を活性成分とする殺菌・殺虫剤も知られている(特公昭54−34738号公報)。しかしながら、これらの化合物の殺虫活性はその強さ、選択性等の点で十分なものではない。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来公知の殺虫、殺ダニ活性を有する各種物質も、近年殺虫剤抵抗性の問題によりその活性効力も十分とは言えず、優れた活性を有する新規殺虫、殺ダニ剤の開発が要望されている。

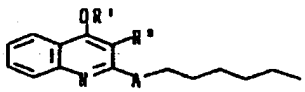
本発明はこの要望にこたえた優れた殺虫、殺ダニ剤を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは先に、微生物代謝産物及びその類縁体を純化学的に合成し、強いロイコトリエンD₄拮抗作用を有し、ヒトを含む哺乳類の生体維持特に重要な免疫系と心臓血流に有効に作用し、免疫疾患並びに脳疾患の治療に有効な物質である新規2，3－ジ置換－4－ヒドロキシキノリン誘導体及びその製造法を発明し、特願昭63－319231号として出願した。

本発明者らは更に、この物質の作用を研究したところ、殺虫、殺ダニ活性が優れていることを見出し、本発明を完成した。

本発明は一般式（Ⅰ）

 　　（Ⅰ）

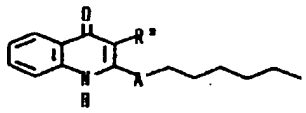
〔式中R¹は水素原子又はR³CO－（R³は低級アルキル基を示す）を示し、R²は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、Aは

$-CH_2CH=CH-$，$-\underset{OH}{C}HCH=CH-$，

$-\underset{OH}{C}HC\equiv C-$又は$-CH=CHCH_2-$を示す〕

で表される2，3－ジ置換－4－ヒドロキシキノリン誘導体の1種又は2種以上を有効成分とする殺虫、殺ダニ剤である。

本発明の有効成分である上記式（Ⅰ）で表される化合物は、同式中のR¹が水素原子を示す場合は式（Ⅱ）で表される2，3－ジ置換－4－キノロン誘導体とは互変異性の関係にあるが、本化合物も本発明に含まれる。

 　　（Ⅱ）

〔式中、R²，Aは先と同一意義を有する〕

本発明の有効成分である2，3－ジ置換－4－ヒドロキシキノリン誘導体は全て文献未載の新規化合物である。その代表的な化合物を以下に挙げる。

1. 2－（トランス－1－ノネニル）－3－メチル－4－アセトキシキノリン
2. 2－（シス－1－ノネニル）－3－メチル－4－アセトキシキノリン
3. 2－（トランス－1－ノネニル）－3－メチル－4－キノロン
4. 2－（シス－1－ノネニル）－3－メチル－4－キノロン
5. 2－（トランス－2－ノネニル）－3－メチル－4－アセトキシキノリン
6. 2－（トランス－2－ノネニル）－3－メチル－4－キノロン
7. 2－（1－ヒドロキシ－2－ノニニル）－3－メチル－4－アセトキシキノリン
8. 2－（1－ヒドロキシ－2－ノニニル）－3－メチル－4－キノロン
9. 2－（トランス－1－ヒドロキシ－2－ノネニル）－3－メチル－4－アセトキシキノリン
10. 2－（トランス－1－ヒドロキシ－2－ノネニル）－3－メチル－4－キノロン

等である。

なお、本化合物名に付した番号は、下記の実施例において引用される。

本発明の上述の一般式（Ⅰ）で表した2，3－ジ置換－4－ヒドロキシキノリン誘導体を有効成分とした殺虫剤は、アブラムシ類，ウンカ類，ヨコバイ類，カメムシ類等の半翅目、ハスモンヨトウ，コナガ，ニカメイガ等の鱗翅目、ゾウムシ類、ハムシ類等の鞘翅目、イエバエ，アカイエカ等の双翅目、ゴキブリ類等の網翅目その他直翅目、アザミウマ目等の昆虫及びハダニ類，マダニ類，ネダニ類等の害虫、ダニ類に特に顕著な活性を有するものである。

本発明の殺虫、殺ダニ剤は、有効成分として前記一般式（Ⅰ）で表される化合物の1種又は2種以上を、そのまま用いてもよいが、通常は一般に農薬の製剤に使用される固体担体、液体担体、ガス状担体、界面活性剤、分散剤その他製剤用補助剤、餌等と通常の方法により混合し、乳剤、液剤、

水和剤、粉剤、粒剤、油剤、エアゾール剤、フロワブル剤、　餌等の適宜の剤形にして使用する。

なお、固体担体としては、例えばタルク，ベントナト，クレー，カオリン，ケイソウ土，パーミキュライト，ホワイトカーボン，炭酸カルシウム等が挙げられ、液体担体としては、例えばメタノール，ｎ－ヘキサノール，エチレングリコール，セロソルブ等のアルコール類、アセトン，メチルエチルケトン，シクロヘキサノン等のケトン類、ケロシン，灯油等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン，トルエン，キシレン，メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロエタン，トリクロロエチレン，四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル，ジオキサン，テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル，イソプチロニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド，ジメチルアセトアミド等の酸アミド類、大豆油，綿実油等の植物油類、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。ガス担体としては、例えばＬＰＧ，フロンガス，空気，窒素，炭酸ガス，ジメチルエーテル等があげられる。

乳化、分散、展　　のための界面活性剤、分散剤としては、例えばアルキル硫酸エステル類、アルキル（アリール）スルホン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル類、多価アルコールエステル類、リグニンスルホン酸塩等が用いられる。

更に、製剤の性状を改善するための補助剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース，アラビアガム，ポリエチレングリコール，ステアリン酸カルシウム等が用いられる。

上記の担体、界面活性剤、分散剤及び補助剤は、必要に応じて各々単独或いは組み合わせて用いられる。

本発明における殺虫、殺ダニ剤の有効成分の含有量は、乳剤では通常、１～50重量％、粉剤では通常、0.3～25重量％、水和剤では通常１～90重量％、粒剤では通常、0.5 ～10重量％が適当である。

これらの製剤は、そのまま或いは希釈して用いる。また、他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料、土壌改良剤、共力剤等と混合して使用することもできる。

〔実施例〕

次に本発明の実施例並びにその効果を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

製造例１

化合物１並びに２の製造例

オクチルトリフェニルホスホニウムブロマイド218 mg(0.48 mmol）のテトラヒドロフラン３ml溶液にｎ－ブチルリチウム0.48mmolのヘキサン溶液0.29mlを加え、室温で５分間攪拌する。

この溶液を－78℃に冷却した後、ヘキサメチルホスホラストリアミド1.43ｇ（８mmol）を加え５分間攪拌し、更に２－ホルミル－３－メチル－４－アセトキシキノリン91.6mg (0.40mmol) のテトラヒドロフラン２ml溶液を加えて、－78℃で15分間、－42℃で30分間攪拌する。反応液を水20mlに加え、酢酸エチルで抽出し、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー〔ワコーゲルＣ－200 （和光純薬製）（溶媒ｎ－ヘキサン：酢酸エチル＝15：１）〕により精製すると、２－（トランス－１－ノネニル）－３－メチル－４－アセトキシキノリン13mg（収率10％）及び２－（シス－１－ノネニル）－３－メチル－４－アセトキシキノリン15mg（収率12％）が得られる。

２－（トランス－１－ノネニル）－３－メチル－４－アセトキシキノリン〔化合物１〕

融点　74～75℃

NMR　($CDCl_3$)

δ =0.90(t, J=7Hz , 3H)

1.2～1.5(m, 10H), 2.31(s, 3H),

2.33 ～2.40(m, 2H), 2.51(s, 3H),

6.80 (d, J =15.4Hz, 1H),

7.08(dt, J =15.4Hz, J =7.1Hz, 1H),

7.4～7.8(m, 3H), 8.04(d, J =8.8Hz, 1H)

2－（シス－1－ノネニル）－3－メチル－4－アセトキシキノリン〔化合物2〕

NMR (CDCl$_3$)

δ =0.84(t, J=6Hz 3H)

1.1～1.6(m, 10H),

2.2～2.7 (m, 2H), 2.26(s, 3H),

2.49(s, 3H), 6.02(dt, J=12Hz, J =7Hz, 1H),

6.61(d, J=12Hz, 1H),

7.3～8.1(m, 4H)

実施例1　乳剤

化合物1　20重量%、N, N－ジメチルホルムアミド20重量%、キシレン50重量%にポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル10重量%を加え均一に混合、溶解して乳剤を得た。

実施例2　水和剤

化合物2　25重量%、クレー30重量%、ケイソウ土35重量%、リグニンスルホン酸カルシウム3重量%、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル7重量%を均一に混合し、粉砕して水和剤を得た。

実施例3　粉剤

化合物1　2重量%、クレー60重量%、タルク37重量%、ステアリン酸カルシウム1重量%を均一に混合して粉剤を得た。

実施例4　粒剤

化合物2　5重量%、ベントナイト40重量%、タルク53重量%、リグニンスルホン酸カルシウム2重量%を均一に粉砕混合し、水を加えてよく練合した後、造粒乾燥して粒剤を得た。

次に本発明の殺虫、殺ダニ剤の効果を示す試験並びに結果を示す。

試験例1　モモアカアブラムシ(無翅胎生雌成虫)に対する効力試験

実施例1に準じて製剤した供試試料を、界面活性剤（0.01%）を含む水で1000ppm に希釈した供試液に、モモアカアブラムシ無翅胎生雌成虫10頭を接種したキャベツ葉片（5 cm×5 cm）を10秒間浸漬した。風乾後、直径9 cmのプラスチックカップに入れ、25℃の恒温室に放置し、1日後の生死虫数を調査し、死虫率を求めた。

その結果は第1表の通りであった。

第　1　表

化合物番号	死虫率（%）
1	100
2	100

死虫率（%）＝（死虫数／放虫数）×100

試験例2　ニセナミハダニ雌成虫（有機リン剤抵抗性）に対する効力試験

直径6 cmのプラスチックポットに栽培したツルナシインゲン初生葉に、ニセナミハダニ雌成虫10頭を接種した。これに接種1日後に実施例1に準じて製剤した供試々料を界面活性剤(0.01 %) を含む水で1000ppm に希釈した供試液を、噴霧塔で10 ml散布した。処理後25℃の恒温室に放置し、2日後の生死虫数を調査し、死虫率を求めた。

その結果は第2表の通りであった。

第　2　表

化合物番号	死虫率（%）
1	100

死虫率（%）＝（死虫数／放虫数）×100

〔発明の効果〕

本発明は顕著な殺虫、殺ダニ効果を有する極めて有用な殺虫、殺ダニ剤である。

特許出願人　明治製菓　式会社
代理人　小畑　益（ほか1名）

第1頁の続き

⑫発明者　町並　智也　神奈川県横浜市港北区師岡町760　明治製菓株式会社薬品総合研究所内

⑫発明者　柴原　聖至　神奈川県横浜市港北区師岡町760　明治製菓株式会社薬品総合研究所内